

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平10-297436	Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 297436
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成10年(1998)11月10日	1998 (1998) November 10 days

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成10年(1998)11月10日	1998 (1998) November 10 days

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
雨天視界向上性車両用ミラーの製造方法	MANUFACTURING METHOD OF MIRROR FOR RAINY SKY FIELD OF VIEW IMPROVEMENT CHARACTERISTIC VEHICLE
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
B60S 1/02	B60S 1/02
B05D 1/32	B05D 1/32
5/00	5/00
7/00	7/00
B32B 9/00	B32B 9/00
B60R 1/06	B60R 1/06
C09D 5/00	C09D 5/00
7/12	7/12
C23C 14/04	C23C 14/04
【FI】	[FI]
B60S 1/02 A	B60S 1/02 A
B05D 1/32 A	B05D 1/32 A
5/00 G	5/00 G
7/00 E	7/00 E
B32B 9/00 A	B32B 9/00 A
B60R 1/06 M	B60R 1/06 M
C09D 5/00 L	C09D 5/00 L

7/12 Z	7/12 Z
C23C 14/04 A	C23C 14/04 A
【請求項の数】	[Number of Claims]
1	1
【出願形態】	[Form of Application]
FD	FD
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
4	4
Filing	
【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平9-125064	Japan Patent Application Hei 9 - 125064
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成9年(1997)4月28日	1997 (1997) April 28 days
Parties	
Applicants	
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】	[Identification Number]
000010087	000010087
【氏名又は名称】	[Name]
東陶機器株式会社	TOTO LTD. (DB 69-057-3886)
【住所又は居所】	[Address]
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号	Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima 2-1-1
Inventors	
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
小島 栄一	Kojima Eiichi
【住所又は居所】	[Address]
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内	Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
早川 信	Hayakawa trust
【住所又は居所】	[Address]

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

則本 圭一郎

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

安定した雨天視界性を発揮できる、裏面に反射コートを有し、表面に光触媒含有膜を有する車両用ミラーの製造方法の提供。

【解決手段】

裏面に反射コートを蒸着法又はスパッタリング法で形成する工程で、光触媒含有膜表面をマスキング処理する。

ガラス基板に光触媒層を固定



ガラス板の切断・面取



洗净・乾燥



曲げ加工



反射コートを蒸着又は
スパッタリング法で形成

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(72) [Inventor]

[Name]

Rule this Keiichiro

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

rainy sky field of view characteristic which it stabilizes can be shown, offer of manufacturing method of mirror for vehicle which possesses reflective coating in the back surface, possesses photocatalyst containing membraned in surface.

[Means to Solve the Problems]

reflective coating with step which is formed with vapor deposition method or sputtering method, photocatalyst content film surface masking is treated in back surface.

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

裏面に反射コートを有し、表面に光触媒含有膜を有する雨天視界向上性車両用ミラーの製造方法であって、その方法はガラス基材表面に光触媒含有膜を形成する工程と、裏面に反射コート層を蒸着法又はスパッタリング法により形成する工程からなり、かつ前記裏面に反射コート層を形成する工程では、前記光触媒含有膜表面をマスキング処理することを特徴とする雨天視界向上性車両用ミラーの製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、裏面に反射コートを有し、表面に光触媒含有膜を有する雨天視界向上性車両用ミラーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

WO96/29375号には、鏡の表面に光触媒層を設けることにより、光触媒の光励起に応じて表面が高度に親水化されて、防曇/防滴効果が発揮されることが開示されている。

従って、この技術を用いれば、自動車のドアミラー・やフェンダーミラー、二輪車及びオートバイのバックミラーが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着したときの可視性の喪失防止、及びそれに伴う運転安全性の確保が可能となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、後述する実施例に示されるように、裏面に反射コートを有し、表面に光触媒含有膜を有する車両用ミラーを作製しようとすると、鏡の製造工程により、光触媒の光励起による親水化性能に差が認められることが明らかになつた。

親水化性能に差が生じれば、WO96/29375号に開示されているように防曇/防滴効果に影響が生じる。

[Claim 1]

It possesses reflective coating in back surface, with step where with the manufacturing method of mirror for rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which possesses photocatalyst containing membraned in surface, method consists of step which forms reflecting coated layer in step. back surface which forms photocatalyst containing membraned in glass substrate surface with vapor deposition method or sputtering method at same time forms reflecting coated layer in aforementioned back surface, Aforementioned photocatalyst content film surface masking is treated manufacturing method. of mirror for rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention has reflective coating in back surface, regards manufacturing method of mirror for rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which possesses the photocatalyst containing membraned in surface.

[0002]

[Prior Art]

surface hydrophilicization being done high-level by providing photocatalytic layer in surface of mirror, according to photoexcitation of photocatalyst, antifogging/ drip-proof effect is shown is disclosed in WO 96/29375 number.

Therefore, if this technology is used, back mirror of door mirror and fender mirror, two wheel vehicle and motorcycle of automobile receives rainfall and water splash, when multiple water drop which dispersed deposits in surface, prevention of loss of visibility, and guaranty of operating safety which accompanies that become possible.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, as shown in Working Example which it mentions later, when it tries it will possess reflective coating in back surface, to produce mirror for the vehicle which possesses photocatalyst containing membraned in surface, with photoexcitation of photocatalyst difference is recognized in hydrophilicization performance, by the production step of mirror, it became clear.

If difference occurs in hydrophilicization performance, as disclosed in WO 96/29375 number, influence occurs in antifogging/ drip-proof effect.

そこで、本発明では、光触媒の光励起による親水化性能が安定的に発揮される裏面に反射コトを有し、表面に光触媒含有膜を有する雨天視界向上性車両用ミラ-の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題を解決すべく、裏面に反射コトを有し、表面に光触媒含有膜を有する雨天視界向上性車両用ミラ-の製造方法であつて、その方法は透明基材表面に光触媒含有膜を形成する工程と、裏面に反射コト層を蒸着法又はスパッタリング法により形成する工程からなり、かつ前記裏面に反射コト層を形成する工程では、前記光触媒含有膜表面をマスキング処理することを特徴とする雨天視界向上性車両用ミラ-の製造方法を提供する。

裏面に反射コト層を蒸着法又はスパッタリング法により形成する工程において、光触媒含有膜にマスキング処理することにより、反射コトを形成する金属が蒸着又はスパッタリング時に光触媒含有膜に回り込んで光触媒の光励起による親水化を阻害するのを有効に防止することができ、それにより光触媒の光励起による親水化性能が安定的に発揮されるようになる。

【0005】

【発明の実施の形態】

図1に裏面に反射コトを有し、表面に光触媒含有膜を有する雨天視界向上性車両用ミラ-の製造工程の概略図を示す。

その工程は、ガラス基板表面に光触媒含有膜を形成する工程と、ガラス基板を切断、面取りする工程と、洗浄、乾燥工程と、基板を曲げ加工する工程と、裏面に反射コトを蒸着法又はスパッタリング法にて設ける工程からなる。

【0006】

Then, with this invention, it possesses reflective coating in back surface where with photoexcitation of photocatalyst hydrophilicization performance is shown in stable, manufacturing method of mirror for rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which possesses photocatalyst containing membraned in surface it is offered it makes objective.

【0004】

【Means to Solve the Problems】

With this invention, in order that above-mentioned problem is solved, it possesses reflective coating in back surface, with manufacturing method of mirror for the rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which possesses photocatalyst containing membraned in surface, method consists of step which forms reflecting coated layer in step, back surface which forms photocatalyst containing membraned in transparent substrate surface with vapor deposition method or sputtering method, At same time with step which forms reflecting coated layer in the aforementioned back surface, aforementioned photocatalyst content film surface masking is treated offers manufacturing method of mirror for rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which is made feature.

In back surface metal which forms reflective coating by treating in photocatalyst containing membraned in step which is formed reflecting coated layer with vapor deposition method or sputtering method, masking, turning to photocatalyst containing membraned at the time of vapor deposition or sputtering, fact that hydrophilicization is obstructed with photoexcitation of photocatalyst is prevented effectively to be possible, It reaches point where with photoexcitation of photocatalyst hydrophilicization performance is shown in stable with that.

【0005】

【Embodiment of the Invention】

In Figure 1 it possesses reflective coating in back surface, it shows conceptual diagram of production step of mirror for rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which possesses photocatalyst containing membraned in surface.

step cuts off step. glass substrate which forms photocatalyst containing membraned in glass substrate surface, reflective coating consists of step which is provided with the vapor deposition method or sputtering method in step. back surface which step. washing, drying process and the substrate which chamfer are done bending is done.

【0006】

ここで光触媒には、アナタ-ゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化錫、三酸化ニビスマス、三酸化タンゲステン、酸化第二鉄等が好適に利用できる。

反射コートには、クロム、アルミニウム、銀等が利用できる。

蒸着法を用いる場合、電子ビーム蒸着法、加熱蒸着法共に利用できる。

車両用ミラーの用途としては、例えば、自動車用ドアミラー、フェンダーミラー、二輪車やオートバイ用のバックミラーなどに利用できる。

【0007】

透明基板表面に光触媒含有膜を形成する工程は、種々の方法で実現できる。

その1つの方法は、例えば、無定型酸化チタンの前駆体(チタンのアルコキシド、キレート、又はアセテートのような有機チタン化合物、又は四塩化チタン又は硫酸チタンのような無機チタン化合物)を基材に塗布した後、無定型酸化チタンの前駆体を常温から200 deg Cの温度で加水分解と脱水縮合に付すことにより無定型酸化チタン薄膜を形成する。

次いで、酸化チタンの結晶化温度以上の温度、かつ、基板の軟化点以下の温度に加熱することにより、無定型酸化チタンを結晶性酸化チタンに相変化させる。

他の方法においては、無定型酸化チタン膜を蒸着法にて形成後、酸化チタンの結晶化温度以上の温度、かつ、基板の軟化点以下の温度に加熱することにより、無定型酸化チタンを結晶性酸化チタンに相変化させる。

他の方法においては、結晶性酸化チタンゾルを基板に塗布後、結晶性酸化チタンが焼結し、かつ、基板の軟化点以下の温度に加熱することにより、光触媒含有膜を形成することができる。

【0008】

【実施例】

実施例1.複数の25cm角(厚み1.9mm)の板ガラスの裏面を樹脂でマスキングした後、上記板ガラスを固形分濃度5%のテトラアルコキシラン

Here, it can utilize anatase titanium dioxide, rutile form titanium dioxide, zinc oxide, strontium titanate, tin oxide, dibismuth trioxide, tungsten trioxide, iron (II) oxide etc ideally in photocatalyst.

It can utilize chromium, aluminum, silver etc in reflective coating.

When vapor deposition method is used, both electron beam vapor deposition method, heating and vapor deposition method it can utilize.

As application of mirror for vehicle, it can utilize in for example automotive door mirror, fender mirror, two wheel vehicle and back mirror etc for motorcycle.

【0007】

It can actualize step which forms photocatalyst containing membraned in transparent substrate surface, with various methods.

method of one precursor (inorganic titanium compound like organotitanium compound, or titanium tetrachloride or titanium sulfate a alkoxide, chelate, of the titanium or like acetate) of for example amorphous titanium dioxide in substrate thecoating fabric after doing, precursor of amorphous titanium dioxide from ambient temperature attaches on hydrolysis and dehydration condensation polymerization with temperature of 200 deg C and forms amorphous titanium dioxide thin film first due to especially.

Next, amorphous titanium dioxide phase change is done in crystalline titanium dioxide with temperature, of the crystallization temperature or higher of titanium dioxide and heating to temperature of softening point or lower of substrate.

Regarding to other method, phase change it does amorphous titanium dioxide in crystalline titanium dioxide amorphous titanium dioxide membrane after forming, with temperature, of crystallization temperature or higher of the titanium dioxide and heating to temperature of softening point or lower of substrate with the vapor deposition method .

Regarding to other method, it can form photocatalyst containing membraned in after coating fabric, crystalline titanium dioxide sintering crystalline titanium dioxide sol in the substrate, at same time, heating to temperature of softening point or lower of the substrate.

【0008】

【Working Example(s)】

back surface of sheet glass of 25 cm square (thickness 1.9 mm) of Working Example 1. plural with resin the masking after doing, above-mentioned sheet glass was soaked in

のポリマ-溶液(日本曹達製、NSI500)に漫漬し、24cm/分で引き上げるディップコ-ティング法にて、板ガラス表面をテトラアルコキシシランのポリマ-で被覆した。

次いで上記被覆した板ガラスを、固形分濃度1.6%の有機チタン化合物溶液(日本曹達製、NTD-90)に漫漬し、24cm/分で引き上げるディップコ-ティング法にて、さらにテトラアルコキシシランのポリマ-層表面を有機チタン化合物で被覆した。

その後、裏面のマスキング用樹脂を剥した。

次いで上記板ガラスを、550 deg Cで1時間焼成した。

ここまで工程により、テトラアルコキシシランのポリマ-層は加水分解、縮重合されて無定型シリカ層に変換されていると考えられる。

また、有機チタン化合物は加水分解、縮重合されて無定型酸化チタンへ変化した後に結晶化されてアナタ-ゼ型酸化チタンが生成した。

【0009】

次いで上記板ガラスから、長径15cm、短径10cmの橢円型のガラスを2枚切断し、面取り、ブラシ洗浄、乾燥後、650 deg Cに加熱して、酸化チタン層形成面が凸面になるように曲げ加工して#1試料を得た。

【0010】

複数の#1試料について、各々下記6つの処理を行うことにより、鏡を作製した。

処理1:アルカリ洗浄液で15分、蒸留水で30分超音波洗浄した後、酸化チタン層形成面をクロムがこの面に付着しないようにマスクしながら#1試料裏面にクロムをスパッタリング法にて固定して#2鏡試料を得た。

処理2:アルカリ洗浄液で15分、蒸留水で30分超音波洗浄した後、酸化チタン層形成面をマスクせずに、#1試料裏面にクロムをスパッタリング法にて固定して#3鏡試料を得た。

処理3:ブラシ洗浄を約5分行った後、酸化チタン層形成面をクロムがこの面に付着しないようにマスクしながら#1試料裏面にクロムをスパッタリング法にて固定して#4鏡試料を得た。

polymer solution (Nippon Soda Co. Ltd. (DB 69-053-6701) make, NSI500) of tetraalkoxysilane of solid component concentration 5%, with dip coating method which is pulled up with 24 cm/min, sheet glass surface was covered with polymer of tetraalkoxysilane.

Next, description above sheet glass which was covered, was soaked in the organotitanium compound solution (Nippon Soda Co. Ltd. (DB 69-053-6701) make, NTD-90) of solid component concentration 1.6%, with dip coating method which is pulled up with 24 cm/min, furthermore polymer layer surface of tetraalkoxysilane was covered with the organotitanium compound.

After that, resin for masking of back surface was peeled.

Above-mentioned sheet glass, 1 hour was calcined next with 550 deg C.

By step to here, polymer layer of tetraalkoxysilane hydrolysis, condensation polymerization being done, is thought that it is converted to amorphous silica layer.

In addition, hydrolysis, condensation polymerization being done, after changing, crystallization being done to amorphous titanium dioxide, anatase titanium dioxide formed organotitanium compound.

【0009】

Next from above-mentioned sheet glass, 2 cutting off glass of the elliptic of major diameter 15 cm, short diameter 10 cm, after chamfer, brush washing and drying, heating to 650 deg C, in order for titanium dioxide layer molded surface to become convex surface, bending doing #it acquired 1 sample.

【0010】

Mirror was produced concerning #1 sample of plural, by doing each below-mentioned 6 treatments.

While in treatment 1:alkali washing liquid 30 min ultrasonic cleaning after doing, in order for chromium not to deposit on this aspect, mask doing titanium dioxide layer molded surface with 15 min, distilled water, # in 1 sample back surface locking chromium with sputtering method, # it acquired 2 mirror sample.

In treatment 2:alkali washing liquid 30 min ultrasonic cleaning after doing, titanium dioxide layer molded surface the mask do with 15 min, distilled water, # in 1 sample back surface locking chromium with sputtering method, # it acquired 3 mirror sample.

While treatment 3:brush washing approximately 5 min after doing, in order for chromium not to deposit on this aspect, mask doing the titanium dioxide layer molded surface, # in 1 sample back surface locking chromium with sputtering method, # it acquired 4 mirror sample.

処理 4: ブラシ洗浄を約 5 分行つた後、酸化チタン層形成面をマスクせずに、#1 試料裏面にクロムをスパッタリング法にて固定して#5 鏡試料を得た。

処理 5: 洗浄することなく、酸化チタン層形成面をクロムがこの面に付着しないようにマスクしながら#1 試料裏面にクロムをスパッタリング法にて固定して#6 鏡試料を得た。

処理 6: 洗浄することなく、酸化チタン層形成面をマスクせずに、#1 試料裏面にクロムをスパッタリング法にて固定して#7 鏡試料を得た。

【0011】

#2~#7 鏡試料について、まず酸化チタン層形成面にオレイン酸を塗布後、洗剤で洗い流し 50 deg C で乾燥し、表面を故意に疎水化させた。

その後、紫外線照度 0.1~0.2mW/cm² の BLB ランプを酸化チタン層形成面に照射して、水との接触角の時間的变化を調べた。

結果を表 1 に示す。

【0012】

【表 1】

試 料	水との接触角 (°)			
	照射前	1 h 照射	5 h 照射	7 2 h 照射
# 2	5 6	2	2	0
# 3	6 8	4 4	4	8
# 4	5 0	2	2	0
# 5	7 0	1 2	3	6
# 6	4 2	3	3	0
# 7	6 6	2 2	3	6

【0013】

表 1 より、裏面にクロム層を形成する工程で、光触媒含有膜にクロムが付着するのを防止するために光触媒含有膜表面をマスキング処理した #2、#4、#6 試料では、マスキング処理していない #3、#5、#7 試料と比較して親水化が速く、親水維持性も安定していることがわかる。

また、観察の結果、親水性能の局所的なばらつきも少ないことも判明した。

method, # it acquired 4mirror sample.

Treatment 4: brush washing approximately 5 min after doing, titanium dioxide layer molded surface mask do, # in 1 sample back surface locking chromium with sputtering method, # it acquired 5 mirror sample.

While in order for chromium not to deposit on this aspect, mask doing titanium dioxide layer molded surface, treatment 5: without washing, # in 1 sample back surface locking chromium with sputtering method, # it acquired 6 mirror sample.

titanium dioxide layer molded surface mask do treatment 6: without washing, # in 1 sample back surface locking chromium with sputtering method, # it acquired 7 mirror sample.

【0011】

2 - # Concerning 7 mirror sample, to titanium dioxide layer molded surface after coating fabric, you washed away oleic acid first with detergent and dried with 50 deg C, hydrophobicizing did surface intentionally.

After that, irradiating BLB lamp of ultraviolet light illumination 0.1~0.2 mW/cm² to titanium dioxide layer molded surface, you inspected temporal variation of contact angle of water.

Result is shown in Table 1.

【0012】

【Table 1】

【0013】

From Table 1, with step which forms chromium layer in back surface, the photocatalyst content film surface masking was treated # 2, # 4, # with 6 sample, masking does not treat in order to prevent fact that chromium deposits in photocatalyst containing membranized, hydrophilicization is quick # 3, # 5, # by comparison with 7 sample, also hydrophilic maintainability stabilizes, understands.

In addition, result of observation, also also localized scatter of hydrophilicity being little was ascertained.

[0014]

以上の結果から、裏面にクロム層を形成する工程で、光触媒含有膜にクロムが付着するのを防止するために光触媒含有膜表面をマスキング処理することにより表面が疎水性汚れで汚染された場合にも、光触媒含有膜表面の親水性の回復が速く、かつ親水維持性も安定すると結論される。

それにより、雨天視界性も安定して発揮されると考えられる。

[0015]

【発明の効果】

裏面に反射コートを蒸着法又はスパッタリング法で形成する工程で、光触媒含有膜表面をマスキング処理することにより、おそらくは反射コートを形成する金属が蒸着又はスパッタリング時に光触媒含有膜に回り込んで光触媒の光励起による親水化を阻害するのを有效地に防止することが可能となり、表面が疎水性汚れで汚染された場合にも、光触媒含有膜表面の親水性の回復が速く、かつ親水維持性も安定する。

それにより、雨天視界性も安定して発揮される。

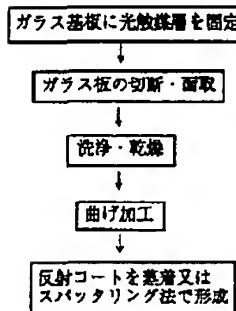
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る裏面に反射コートを有し、表面に光触媒含有膜を有する雨天視界向上性車両用ミラ-の製造工程の概略を示す図。

Drawings

【図1】



[0014]

From result above, with step which forms chromium layer in back surface, when and when hydrophilic recovery of photocatalyst content film surface is quick, at same time hydrophilic maintainability where surface was polluted with hydrophobicity soiling by masking treating photocatalyst content film surface in order to prevent fact that chromium deposits in photocatalyst containing membranized stabilizes conclusion it is done.

With that, also rainy sky field of view characteristic stabilizing, it is thought that it is shown.

[0015]

[Effects of the Invention]

reflective coating with step which is formed with vapor deposition method or sputtering method, perhaps metal which forms reflective coating turning to photocatalyst containing membranized at time of vapor deposition or sputtering, fact that hydrophilicization is obstructed with photoexcitation of photocatalyst is prevented effectively in back surface by masking treating photocatalyst content film surface, to become possible, When and hydrophilic recovery of photocatalyst content film surface is quick, at the same time hydrophilic maintainability where surface was polluted with hydrophobicity soiling stabilizes.

With that, also rainy sky field of view characteristic stabilizing, it is shown.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

Figure which shows outline of production step of mirror for the rainy sky field of view improvement characteristic vehicle which possesses reflective coating in back surface which relates to this invention, possesses photocatalyst containing membranized in surface.

[Figure 1]